UEBER STREIFENFÖRMIGE ANORDNUNG GALVANISCHER NIEDERSCHLÄGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM 3. FEBRUAR 1894

VON

ULRICH BEHN

AUS KIEL.

OPPONENTEN:

HERR CAND. PHIL. F. LINDE.
„ DR. PHIL. E. KLOSTERMANN.
„ DR. PHIL. E. SCHMIDT.

MIT ZWEI TAFELN.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).
1893.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

So allgemein, wie die Anwendung des Poggendorff'schen Silbervoltameters, so bekannt ist wohl auch die Thatsache, dass das im Tiegel niedergeschlagene Silber in der Regel verticale Streifen bildet, welche auf dem Boden mehr oder weniger deutlich zu einem Punkte zusammenlaufen. Kirmis[1]) der die Erscheinung näher untersucht hat, beschreibt die in einem cylindrischen Tiegel bei Anwendung einer unten zugespitzten Silberanode auftretende Zeichnung folgendermaassen: „Auf der Basis gingen von einem scharf hervortretenden Mittelpunkte, der sich der positiven Electrode gegenüber befand, in radialer Anordnung gekrümmte Silberlinie aus, die sich an den Wänden des Tiegels parallel und vertical in gleichmässigen Abständen fortsetzten." Die Annahme, dass die Streifung in Flüssigkeitsströmungen ihren Grund habe, ist „jedenfalls nicht sehr wahrscheinlich. Denn einmal liesse sich dadurch die grosse Regelmässigkeit der Zeichnung und der gleichmässige Abstand der Streifen nicht erklären, und dann musste jedes Hinderniss die, nur den Gesetzen der Schwere folgende, Strömung aus ihrem Laufe ablenken. Ich theilte aber die Wand des Tiegels durch einen Querbalken von Kitt und trotzdem waren keinerlei Abweichungen von der Verticalen in der Zeichnung bemerkbar."

Eine eigentliche Erklärung der Erscheinung gibt er nicht, findet aber als Bedingungen für dieselbe:

1. eine bedeutende electromotorische Kraft (Minimum ca. 55 Volt);

2. mässige Stromintensität (Maximum 0,28 mg pro Quadratcentimeter und Minute[2]);

1) Kirmis, Pogg. Ann. **158.** p. 121. 1876.

2) Nach dieser Angabe scheint Hr. Kirmis Stromdichte und nicht Stromintensität zu meinen, obgleich er wenige Zeilen vorher sagt: „Die Stromesdichtigkeit ist ohne Einfluss auf die Bildung der Streifen." Wenn

3. geringe Concentration der Silbernitratlösung (5 bis 10 Proc., höchstens 25);

4. dass für die Bildung eines deutlichen Strahlenmittelpunktes eine zugespitzte Anode, „d. h. grössere Dichtigkeit in einem Punkte“ erforderlich ist.

Es soll nun im Folgenden zunächst eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, die angestellt wurde, um die Ursache der Erscheinung zu finden. Dann ist der Einfluss der Concentration der Lösung, der Stromdichte, der electromotorischen Kraft und der Temperatur zu erörtern. Schliesslich mögen noch die Resultate, die bei der Electrolyse von Kupfersulfat gewonnen wurden, Erwähnung finden und eine Uebersicht über das Verhalten einiger anderen Metalle gegeben werden.

Was ist die Ursache der Streifenbildung?

Zuerst wurde die Anordnung wie beim Silbervoltameter beibehalten. Der als Kathode dienende Platintiegel der üblichen Form war mit einer Silbernitratlösung von 25 Proc. gefüllt. In dieselbe tauchte centrisch ein senkrechter Silberstift, der als Anode diente (Fig. 1 [0,67]).[1]) Derselbe war, abweichend vom gewöhnlichen Verfahren, etwas zugespitzt und weder umhüllt noch mit einem untergehängten Glasschälchen versehen. Nachdem ein Strom von 0,1 Amp. eine Stunde lang das Silbervoltameter durchflossen hatte, war eine Zeichnung entstanden, die der oben angeführten Beschreibung von Kirmis entsprach. Da jedoch nur ein einziger Accumulator als Stromquelle gedient hatte, so betrug die electromotorische Kraft etwa nur 2 Volt, und es ist völlig unerklärlich, wie Kirmis, um dasselbe Resultat zu erhalten, 50 Daniell verwenden musste. Die Erscheinung wurde z. B. fast ausnahmslos bei dem Gebrauch des Silbervoltameters in dem im hiesigen Institut abgehaltenen Practicum beobachtet, obgleich dabei die angewandte electromotorische Kraft selten mehr als 2 oder 4 Volt betrug. Was die Versuche des Hrn. Kirmis betrifft, so scheint es, als ob hier der Hauptwiderstand der ausserdem in den Stromkreis

er übrigens, wie wahrscheinlich, bei allen Versuchen denselben Platintiegel gleichweit mit Lösung gefüllt als Kathode verwandte, also stets dieselbe Kathodenfläche hatte, so ist diese Frage ja nicht von Belang.

1) Die in eckigen Klammern beigefügten Zahlen geben die Vergrösserung in abgerundeten Werthen an.

eingeschaltete „Apparat zur Bestimmung der Wanderung der Ionen“ gewesen sei, und als ob nur dieser Widerstand variirt worden wäre. Wenn aber in dem Silbervoltameter Widerstand und Stromstärke, also auch Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode nicht geändert wurde, wie konnte es dann für die Vorgänge in demselben überhaupt von Einfluss sein, ob grosse oder geringe electromotorische Kräfte verwendet wurden? Dass selbst eine grosse Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode keinen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der Streifen hat, soll später gezeigt werden. Vorläufig genüge es, zu erwähnen, dass bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen, bei denen die Grösse der electromotorischen Kraft nicht ausdrücklich erwähnt ist, dieselbe nie mehr als 10 Volt betrug.

Der oben besprochene Versuch, bei welchem ein Platintiegel als Kathode diente, hatte den Nachtheil, dass sich der Silberniederschlag hier nicht gut photographiren liess. Um dies zu ermöglichen, wurde ein ähnliches zerlegbares Gefäss dadurch hergestellt, dass in einem Becherglase auf dem Boden eine kreisförmige Platinplatte angebracht und die Wandung ebenfalls mit einem Platinblech belegt wurde; beide Theile waren mit dem negativen Pole verbunden. Fig. 2 [0,65] zeigt den Boden und die zur Ebene aufgerollte Wandung mit der durch den Silberniederschlag gebildeten Zeichnung. Das Strahlencentrum auf dem kreisförmigen Boden entstand senkrecht unter der Anodenspitze. An der Wandung sieht man ausser der verticalen Streifung noch eine horizontale, allerdings wesentlich undeutlichere. Dieselbe rührt von den ersten Silberansätzen, die sehr oft den auf dem Platinblech durch Schmirgeln hervorgerufenen feinen Ritzen folgen. So ausgesprochen wie hier, ist sie nur, wenn schon gebrauchtes unreines Schmirgelpapier verwendet wird. Obgleich sich der Versuch leicht unter reinen Bedingungen hätte wiederholen lassen, schien es doch angezeigt, ihn so anzuführen, um von vornherein auf diesen Uebelstand aufmerksam zu machen. Ferner ist in Fig. 2 beachtenswerth, dass sowohl am unteren Rande der Wandung, wie auch an dem diesen berührenden äusseren des Bodens kein Niederschlag stattgefunden hat, ein Umstand, auf den später zurückgekommen werden soll.

Was ist denn aber nun die Ursache dieser Streifung? Wenn wir mit Kirmis Flüssigkeitsströmungen ausschliessen, so liesse sich etwa ein Zusammenhang mit der Richtung der Stromlinien vermuthen, oder vielleicht die Wirksamkeit von Anziehungs- oder Abstossungskräften, wie sie das Sichauseinanderbreiten feinverästelter dendritischer Metallniederschläge beim Stromschluss veranlassen?

Ganz unerwartet Antwort auf diese Fragen und Aufschluss über den wahren Grund der Erscheinung ergab ein Versuch, bei welchem die Vorgänge in dem Voltameter durch seitlich angebrachte Glasscheiben sichtbar gemacht wurden. Man denke sich etwa von dem Tiegel durch zwei parallele verticale Schnitte zwei gleiche Stücke abgetrennt und diese durch Glasplatten ersetzt, so hat man ungefähr ein Bild von dem angewandten Gefäss, das folgendermassen hergestellt war: der Zwischenraum zwischen zwei 25 mm voneinander entfernten, vertical aufgestellten, Glasplatten wurde mit geschmolzenem Paraffin ausgegossen, und in dasselbe, ehe es erkaltet war, von oben ein cylindrischer Kork (Radius 22 mm), zur Hälfte eingetaucht, sodass ein halbcylindrischer Hohlraum entstand. Dieser diente nun als Zersetzungszelle: die Paraffinwandung wurde mit Platinblech, der Kathode, belegt, und, nachdem das Gefäss mit Silbernitratlösung gefüllt war, wurde die stabförmige Silberanode so angebracht, dass ihre Spitze eben in die Mitte der Oberfläche der Lösung eintauchte. Diese Einrichtung, von der Fig. 3 *A* einen Längsschnitt parallel den Glasplatten darstellt, ermöglichte eine sehr gute Einsicht in das Gefäss.

Sobald der Strom geschlossen wurde, sah man die an der Anode entstehende concentrirtere Flüssigkeit einen Mantel um dieselbe bilden und dann in einem Faden herabfliessen bis zu dem Punkte *a* der Kathode, wo derselbe sich nach allen Seiten hin gleichmässig vertheilte. Dieser Faden zeigte sich umgeben von mehreren concentrischen cylindrischen Schichten von offenbar nach aussen hin abnehmender Concentration, deren Begrenzungen der des Fadens parallel liefen. Eine zweite Strömung entsteht durch die sich an der Kathode bildende weniger concentrite Flüssigkeit, welche das Bestreben hat, senkrecht in die Höhe zu steigen. In der Umgebung von *a* liefert aber

die erste Strömung eine so überwiegende Componente, dass die resultirende Strömung hier überall tangentiell zur Kathode erfolgt. In grösserer Entfernung von diesem Punkte ist andererseits die Wandung schon so steil, dass die Adhäsion genügt, die Strömung soviel von der verticalen Richtung abzulenken, dass sie auch hier fast ganz tangentiell an der Kathode verläuft. An der Oberfläche der Lösung verbreitet sie sich, indem sie die Kathode in wolkigen Gebilden verlässt. Auch diese Strömung lässt sich direct mit dem Auge beobachten; allerdings ist sie weniger auffallend wie die erste, aber doch infolge der geringeren Lichtbrechung der verdünnteren Flüssigkeit durch totale Reflexion deutlich bemerkbar.

Würde man sich nun auf der Kathode die an derselben herrschende Strömungsrichtung überall durch Linien darstellen, so würde man genau die während der Electrolyse durch den Silberniederschlag entstehende Zeichnung erhalten: von dem unter der Anodenspitze befindlichen Punkte *a* strahlenförmig sich ausbreitend, gehen die Silberstreifen auf beiden Seiten allmählich in Parallele über, die sich bis an die Oberfläche der Lösung hinaufziehen. Fig. 3 *B* zeigt die zur Ebene aufgerollte Kathode; die Streifen sind um *a* zunächst sehr scharf ausgeprägt, werden dann schwächer (*e*, *f*), um wieder bei *b* und *c* ein Maximum der Deutlichkeit zu erreichen.

Trotz der entgegenstehenden Ansicht des Hrn. Kirmis sprach dieser Versuch doch so sehr dafür, der Grund der Streifung sei in der Flüssigkeitsströmung zu suchen, dass es nun darauf anzukommen schien, diese zu variiren und zu sehen, ob das Resultat sich entsprechend ändern würde.

Wenn man z. B. das eben benutzte Gefäss oben durch einen Kork verschlösse und dann so auf die Seite legte, dass die Glasplatten horizontal wären, müsste bei Stromschluss die Strömung folgenden Verlauf nehmen: der sich von der Anode herabsenkende Faden concentrirterer Flüssigkeit würde auf die untere Glasplatte auftreffen und sich hier vertheilen, ohne die Kathode berührt zu haben. An dieser dagegen würde die verdünntere Lösung senkrecht in die Höhe steigen, also jetzt senkrecht zu den Glasplatten. Es wurde dieser Versuch auch angestellt, und zwar unmittelbar nach dem vorher beschriebenen,

ohne irgend etwas zu verändern, ausser der Lage des Gefässes. Die entstehende Streifung entsprach der Erwartung vollständig (Fig. 3 *C*).

Es waren also bei diesem und dem vorhergehenden Versuche alle Umstände dieselben, nur die Lage des Gefässes eine andere. Infolge dieser Aenderung der Lage musste sich die Flüssigkeitsströmung in der ausgeführten Weise ändern, und konnte nur diese sich ändern. Ihr analog war die erhaltene Zeichnung eine andere: es bleibt wohl kein Zweifel, dass die Strömung die streifenförmige Anordnung des Niederschlages hervorruft.

Man übersieht jetzt auch, wie Hr. Kirmis zu dem Resultat kam, dass zur Erzeugung eines deutlichen Strahlenmittelpunktes eine zugespitzte Anode, d. h. „grössere Dichtigkeit in einem Punkte“ nöthig sei. Ist die Anode unten zugespitzt, so fliesst die sich an ihr bildende concentrirtere Flüssigkeit in einem scharf begrenzten Faden auf die Kathode herab und bildet hier einen deutlichen Strahlenmittelpunkt. Hierbei findet allerdings auch grössere Dichtigkeit in einem Punkte statt, jedoch ist das ein begleitender Nebenumstand, der mit der Streifung auf der Kathode in gar keinem causalen Zusammenhange steht.

Dasselbe Resultat gab eine Reihe anderer Modificationen des Versuches.

Auf einem horizontalen runden Platinblech, das auf dem Boden eines cylindrischen Glasgefässes als Kathode angebracht war, während die stabförmige Silberanode sich centrisch darüber befand, bildete die Anodenströmung, wie wir die von der Anode herabkommende Strömung concentrirterer Flüssigkeit kurz nennen können, eine strahlenförmige Zeichnung (Fig. 4 [1]). [1])

1) Die Kathode lag bei diesem Versuche nicht genau horizontal, sondern war etwas in Richtung des Pfeiles geneigt. Es sind daher besonders die senkrecht zu dieser Richtung vom Mittelpunkt ausgehenden Strömungsfäden durch die Kathodenströmung von ihrer Richtung nach oben hin — der Pfeilrichtung entgegen — abgelenkt. Geringe Verbiegungen der Kathode haben ähnlichen Einfluss; daher kommt es wohl, dass Kirmis auch „gekrümmte Silberlinien“ beobachtete. Würde man eine ganz ebene Kathode genau horizontal anbringen, so müssten die Linien nach allen Richtungen hin geradlinig sein. Die Streifen sind hier zu Reihen von deutlich einzeln erkennbaren Dendriten herangewachsen,

Wenn man das Gefäss nun so umdrehte, dass die Kathode den obersten Theil desselben einnähme, die Anode sich also senkrecht unter ihr befände, so würden wir folgende Verhältnisse haben: Eine Anodenströmung würde nicht zu Stande kommen, da die concentrirtere Flüssigkeit da entsteht, wo sie infolge ihres specifischen Gewichtes bleiben muss, im unteren Theile des Gefässes. Die an der Kathode entstehende leichtere Flüssigkeit würde auf ihr auch keine Streifenbildung hervorrufen können, da auch sie sich so wie so schon im obersten Theile des Gefässes im Gleichgewichte befände. Der Versuch wurde nun auch in dieser Weise angestellt. Der auf der Kathode befindliche Silberniederschlag war vollkommen gleichmässig und zeigte nicht die geringste Streifung.

Liesse man diesen Versuch längere Zeit andauern, so würde die Lösung am Boden des Gefässes immer concencrirter werden, während oben die Lösung an der Kathode nach und nach so viel von ihrem Procentgehalt verlieren würde, dass an dieser schliesslich Gasentwickelung auftreten müsste. Alle diese Unterschiede gegen den vorhergehenden Versuch wären also nicht durch Veränderung der electrischen Bedingungen, sondern einzig und allein durch das Fehlen einer Strömung hervorgerufen.

Der Mittelpunkt der Kathode (Fig. 4) war in verschiedener Beziehung ausgezeichnet; einmal in electrischer, als der Punkt grösster Stromdichte; andererseits wurde in ihm die Kathode von der Anodenströmung getroffen. Dass er nur infolge der letzteren Eigenschaft zum Strahlenmittelpunkt wurde, zeigt sehr deutlich folgender Versuch. Wenn man in einem Gefässe die Kathode etwa um 45° gegen die Horizontale geneigt anbringt, so hat man, von der Strömung abgesehen, folgende Verhältnisse: der einzige ausgezeichnete Punkt auf der Kathode wäre der der Anode nächste (*a* in Fig. 5 *A*). Verdankte also die Streifung ihre Entstehung direct electrischen Bedingungen, so müsste sie von diesem Punkte ausgehen oder wenigstens in deutlicher Beziehung zu ihm stehen. Fassen

---

weil der Versuch länger als gewöhnlich gedauert hat (ca. 5 Stunden). Bei Betrachtung eines Niederschlages unter dem Mikroskop findet man fast stets, dass die Streifen nichts sind als Reihen von kleinen, wenig oder gar nicht zusammenhängenden Dendriten.

wir dagegen die Strömung ins Auge, so ist der ausgezeichnete Punkt auf der Kathode der senkrecht unter der Anodenspitze befindliche (*b*). In Wirklichkeit entsteht auch während der Electrolyse ein Streifenkegel, der *b* zu seiner Spitze hat, in *a* dagegen zeigt sich durchaus nichts Besonderes, als eine grössere Dichte des Niederschlages der grösseren Stromdichte entsprechend (Fig. 5 *B* [0,67]).

Es muss hier übrigens noch erwähnt werden, dass gerade infolge der Strömung *a* nicht der einzige in electrischer Beziehung ausgezeichnete Punkt ist. Denn der die Anodenströmung bildende concentrirtere Flüssigkeitsfaden bewirkt durch seine grössere Leitungsfähigkeit ein zweites, allerdings kleineres Maximum der Stromdichte, wie sich durch Nobili'sche Ringe, die man ja als Linien gleicher Stromdichte zu betrachten hat, auch experimentell zeigen lässt. Bringen wir nämlich in eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei ein Platinblech als Anode in derselben schrägen Stellung, wie die Kathode im eben besprochenen Versuch, und diesem gegenüber einen als Kathode dienenden Platindraht, dessen Spitze etwa 15 mm von dem Anodenblech entfernt ist, so würden wir bei Stromschluss zunächst nur die gewöhnlichen Nobili'schen Ringe erhalten. Sobald wir aber dafür sorgen, dass von der Spitze des Platindrahtes herabfliessend ein Strom stark concentrirter Bleiacetatlösung das Anodenblech trifft, so wird sich infolge der besseren Leitungsfähigkeit dieses Flüssigkeitsfadens ein zweites Maximum der Dichte bilden, also auch ein zweites Centrum, das ebenfalls von einem System farbiger Streifen umgeben ist. Fig. 6 [0,75] zeigt das Resultat eines solchen Versuches. Derselbe wurde so schnell unterbrochen, dass nur das erste Braunroth auf dem Blech entstehen konnte, da die Erscheinung, wenn der Versuch länger fortgesetzt war, sich nicht gut photographiren liess. Die Figur bedarf wegen der Analogie mit Fig. 5 wohl kaum der Erklärung; *a* ist der der Drahtspitze nächste Punkt, *b* der senkrecht unter ihr befindliche, in dem der Flüssigkeitsfaden das Blech traf.

Wir haben bis jetzt zur Erzeugung der Streifen stets nur die infolge der Concentrationsänderungen auftretende Strömung benutzt. Dass die Concentrationsänderungen selbst hierbei von keinem unmittelbaren Einfluss sind, zeigt der Um-

stand, dass künstlich hervorgerufene Strömung dasselbe Resultat liefert.

Wurde z. B. bei gleicher Anordnung wie beim ersten Versuch (vgl. Fig. 1, Taf. II) der Tiegel sammt der Anode, welch letztere durch einen den Tiegel verschliessenden Kork eingeführt war, in Rotation versetzt (neun Umdrehungen pro Secunde), so bildeten sich spiralenförmige Silberstreifen, welche in einem der Rotation entgegengesetzten Sinne verliefen. Ausgehend von der Mitte des Bodens, setzten sich dieselben an der Wandung des Tiegels in gleichem Sinne fort, im unteren stark konischen Theile desselben ziemlich steil aufsteigend, um weiter oben eine mehr und mehr sich der horizontalen nähernde Richtung anzunehmen.

Wie jedoch hier die Strömung verlief, lässt sich ohne weiteres nicht mit Sicherheit angeben; an der Tiegelwandung offenbar in jedem Punkte parallel den Spiralen. In welchem Sinne aber, ist deshalb schwer zu entscheiden, weil die Lösung wahrscheinlich zeitweise schneller rotirte wie der Tiegel, zeitweise zurückblieb, da die Rotationsgeschwindigkeit, welche von einem kleinen Electromotor erzeugt wurde, nicht ganz constant war. Uebrigens dürfte man hier der Concentrationsunterschiede wegen auch bei absolut constanter Rotationsgeschwindigkeit nicht annehmen, dass die Flüssigkeit wie ein starrer Körper rotire und relativ zum Tiegel ruhe.

Klarer ist in dieser Hinsicht ein Versuch, bei dem die künstliche Strömung dadurch erzeugt wurde, dass ein Flüssigkeitsstrahl, der senkrecht gegen die Kathode gerichtet war, sich auf ihr nach allen Seiten hin vertheilte. Es war nämlich über der Zersetzungszelle ein zweites Glasgefäss angebracht (Fig. 7 *A*), das in eine Glasröhre auslief, welche in eine Spitze von 0,7 mm Oeffnung endete; diese war senkrecht gegen die Kathode gerichtet. Die Anode war soweit seitwärts angebracht, dass ihre Strömung die Kathode nicht berührte. ($a = 80$ mm, $b = 5{,}5$ mm.)

Es konnten nun, je nachdem die künstliche Strömung unterhalten wurde oder nicht, zwei vollkommen verschiedene Resultat erzielt werden, welche in Fig. 7 *B* mit *a* und *b* bezeichnet sind. *a* ist die Streifung, welche auf der Kathode entstand, wenn sie von dem Flüssigkeitsstrahle getroffen wurde:

derselbe musste sich auf ihr nach allen Seiten ausbreiten und so diese strahlenförmige Erscheinung liefern. *b* dagegen zeigt das Resultat, welches entstand, wenn die künstliche Strömung nicht unterhalten wurde. In diesem Falle bildete die aufsteigende Kathodenströmung die etwas weniger deutlichen Parallelen (Fig. 7 *Bb*).

Ueberblicken wir jetzt die bisher beschriebenen Versuche[1]), so kommen wir zu dem unzweifelhaften Resultat, dass die Streifung von der Flüssigkeitsströmung hervorgerufen wird. Denn wir haben gefunden, dass die Streifung nur entsteht, wenn eine Strömung vorhanden ist und dann unter allen Umständen denselben Weg verfolgt, wie diese.

Wie sie aber entsteht, ist bei weitem schwerer zu beantworten. Wahrscheinlich hindert die Strömung den Ansatz von Silberkrystallen. Zuerst setzen sich dieselben auf der glatten Fläche vollkommen unregelmässig an. Durch diese Hindernisse wird die Strömung auf der Kathode in einzelne Fäden zertheilt und nun findet der Niederschlag fast ausschliesslich zwischen je zwei solchen Fäden statt. Jedoch soll das nur ein Versuch zu einer Erklärung sein.

Von Interesse ist hier der Einfluss künstlicher Hindernisse. Klebt man z. B. auf eine verticale Kathode ein Wachsstückchen, so gehen die Silberstreifen bis dicht unter dasselbe parallel, ohne ihre ursprüngliche Richtung zu ändern; erst hier bemerkt man gelegentlich ein Ausweichen (vgl. Fig. 8, Nr. 9, 10 und besonders 7 oben links, wo das Hinderniss an der Kathode haftende Luftblasen waren), ebenso an der Oberfläche der Lösung an den Stellen, wo sich dieselbe durch Adhäsion hinaufgezogen hatte (Fig. 8, Nr. 9). Oft jedoch behalten die Silberstreifen bis zuletzt ihre Richtung bei. So erklärt es sich wohl auch, dass Kirmis nach der Anbringung der Kittbalken keine Störung erhalten hatte, was allerdings immer noch nicht als Grund dafür gelten konnte, dass die Strömung

1) Um einem etwaigen Einwande zu begegnen, muss erwähnt werden, dass stets dafür gesorgt wurde, dass der störende Einfluss der Schmirgelrichtung, auf den oben hingewiesen wurde, nicht etwa die Resultate fälschen konnte. Die Kathoden wurden stets senkrecht zu der zu erwartenden Streifenrichtung geschmirgelt; und diese liess sich ja nach den ersten Versuchen immer leicht vorhersagen.

keinen Einfluss habe, da man ja nicht mit Sicherheit angeben konnte, ob dieselbe wirklich einen anderen Lauf genommen hatte, als die Silberstreifen.

Oberhalb eines Hindernisses pflegt sich ein breiterer Kanal zwischen zwei Streifen zu bilden (vgl. Fig. 8, Nr. 3, 4, 10). Es haben sich also hier offenbar die das Wachsstückchen treffenden Fäden auf der Oberfläche desselben vereinigt, um sich von der höchten Stelle in einem oder mehreren stärkeren loszureissen. Auch wenn auf der Kathode eine Stelle zufällig (oder z. B. infolge eines dünnen Lacküberzuges) von Niederschlag frei bleibt, geht von ihrem höchsten Punkte gewöhnlich ein breiterer Kanal weiter.

Es wurde weiter versucht, die Art und Weise, wie die zuerst sich unregelmässg niederschlagenden Silberkrystalle sich nach und nach zu Streifen anordnen, mit Hülfe des Mikroskops kennen zu lernen; jedoch gelang dies nicht. Wahrscheinlich ist jedenfalls, dass die später niedergeschlagenen Silberkrystalle sich im Schutze der ersteren, d. h. also, in Bezug auf die Strömungsrichtung hinter denselben, ansetzen.

Auf der während der Electrolyse allmählich in Lösung gehenden Anode wurde nie eine Streifung beobachtet; vielmehr zeichnete sich die Oberfläche derselben fast immer durch grosse Ebenheit aus. Der Grund dafür ist leicht ersichtlich: auf ihr ist jede etwa stehen gebliebene Erhöhung der lösenden Wirkung des Stromes in grösserem Maasse ausgesetzt, da die Stromdichte an diesen Stellen stärker ist, als in der Umgebung. Auf der Kathode dagegen, wo jeder Ansatz von Silber sogleich ein kleines Maximum der Stromdichte hervorruft, veranlasst dasselbe einen stärkeren Ansatz von Metall an dieser Stelle.

Sind die Verhältnisse so, dass das Maximum gegen seine Umgebung stark überwiegt, was bei starkem Potentialgefälle, also entweder bei stark verdünnter und somit schlecht leitender Lösung oder bei starkem Strome der Fall ist, so entstehen Dendriten.

Einfluss der Concentration.

Um den Einfluss der Concentration zu ermitteln, kam es darauf an, Silbernitratlösungen verschiedener Concentration unter sonst vollkommen gleichen Verhältnissen zu electrolysiren. Es wurden zu diesem Zweck in den Stromkreis hintereinander vier

gleichgrosse Zersetzungszellen eingeschaltet. Dieselben bestanden in parallelepipedischen Glaskästchen, deren Höhe 7 cm, Breite 3,5 cm und Länge 5 cm im Lichten betrug. Auf den Boden derselben waren rechteckige Stücke Spiegelglas gelegt, die die Lage von Anode und Kathode, die an den zwei schmäleren Wänden einander gegenüber angebracht waren, sicherten. Die Anoden bestanden aus 1 cm breiten Silberblechstreifen von 2 mm Dicke. Die Platinkathoden, ebenfalls alle von gleicher Form, waren 3 cm breit und 6 cm hoch. So musste infolge der gleichen geometrischen Verhältnisse bei gleicher Stromstärke die Stromdichte die gleiche sein. Die in Fig. 8 wiedergegebene Reihe wurde durch die Electrolyse von Lösungen gewonnen, die theils aus käuflichem „chemisch reinem Silbernitrat", theils durch Lösung von galvanisch niedergeschlagenem Silber in Salpetersäure hergestellt war; durch wiederholtes Abdampfen war die freie Säure bis auf Spuren entfernt. Die Concentration ist durch den Procentgehalt an Salz, bezogen auf das Gewicht der Lösung, angegeben. Die Reihe wurde durch drei Versuche gewonnen, die je eine Stunde dauerten. 1, 2, 3, 4 waren beim ersten, 5, 6, 7, 8 beim zweiten, 9 und 10 beim dritten im Stromkreis. Die Stromstärke betrug bei allen drei Versuchen 0,15 Amp., die Stromdichte an den Kathoden war 0,0114 Amp. pro Quadratcentimeter (0,765 mg Silber pro Quadratcentimeter und Minute). Man sieht, dass die Deutlichkeit der Streifung mit zunehmender Concentration zunimmt. (In 6, 7, 8 ist der Niederschlag stellenweise abgebrochen.)

Der Ausdruck „Deutlichkeit der Streifung" ist etwas unbestimmt. Die Streifung ist im Folgenden deutlich genannt, wenn der Querschnitt der einzelnen Streifen gross ist, oder wenn — was dasselbe ist, da stets nur Niederschläge verglichen werden, bei denen die auf der Flächeneinheit niedergeschlagene Silbermenge annähernd dieselbe ist — wenig Streifen eine gewisse Breite einnehmen. Und zwar ist dies letztere das geeignetere Kriterium, da es bei der Vergleichung zweier Niederschläge, zumal nach Abbildungen, zuerst auffällt, ob die Streifen eng oder weit liegen.

Andere Versuche jedoch, bei denen nur käufliches Silbernitrat zur Lösung verwandt war, gaben bei gleichen Bedingungen etwas abweichende Resultate. Der Niederschlag war hier

gröber krystallinisch, die Streifen nicht so vollkommen glatt, wie besonders in 6, 7, 8 und nicht so deutlich. Es musste daher angenommen werden, dass eine von den beiden Lösungen unrein sei, jedoch gelang es nicht, zu bestimmen, worin diese Verunreinigungen bestanden.

Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, da er nicht gehoben werden konnte, wurden die Versuche wiederholt. Das jetzt verwandte Silbernitrat stammte aus der Schering'schen Fabrik; die Anoden bestanden aus chemisch reinem Silber (von W. C. Heraeus), während vorher nur Anoden aus Feinsilber verwandt waren, das möglicherweise, sich allmählich lösend, auch den Grund zur Verunreinigung der Lösung gegeben haben konnte. Fig. 9 *A* stellt die jetzt gewonnene Versuchsreihe dar. Die Concentrationen betrugen 2, 5, 10, 50 Proc. beim ersten, 20, 30, 40 beim zweiten Versuch. Die Stromstärke war bei beiden 0,15 Amp., die Stromdichte an den Kathoden 0,0125 Amp. pro Quadratcentimeter (0,840 mg pro Quadratcentimeter und Minute). Die Versuche dauerten eine Stunde. Man sieht, dass hier ebenfalls die Deutlichkeit der Streifung mit der Concentration zunimmt. Jedoch bleibt dieselbe hier, wo die Lösung sicher rein war, bedeutend hinter der der in Fig. 8 wiedergegebenen Versuchsreihe zurück. Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass geringe Verunreinigungen so grosse Unterschiede hervorrufen. Vielleicht wäre es möglich, dass sich hieraus das vollkommene Abweichen der Resultate des Hrn. Kirmis von den hier gewonnenen erklärte. Bei Concentrationen von 5 bis 10 Proc., die dieser als die geeignetsten zur Gewinnung der Streifung angiebt, ist allerdings hier nicht einmal in Fig. 8 eine solche zu bemerken. Jedoch ist das wol der Wirkung eines anderen Factors, der Stromdichte, zuzuschreiben.

Einfluss der Stromdichte.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass die Grösse der Stromintensität hier nur relativ zur Kathodenfläche in Betracht kommen kann. Und zwar beziehen sich die angegebenen Werthe der Stromdichte bei allen Versuchen auf die Stromdichte an der Kathode, da nur die hier herrschende für die Vorgänge auf derselben maassgebend zu sein schien. Eine

Vergleichung mit den einzeln angegebenen Versuchen des Hrn. Kirmis ist leider nicht möglich, da dieser den Angaben über Stromstärke einen Grad seiner Tangentenbussole zu Grunde gelegt hat. Allgemein gibt er als Maximum der Stromdichte für die Entstehung von Streifen die Ausscheidung von 0,28 mg Silber pro Quadratcentimeter und Minute an (0,0042 Amp. pro Quadratcentimeter). Wenn auch diese Grenze in Wirklichkeit viel höher liegen dürfte (in der Versuchsreihe Fig. 9 *A* hatten wir 0,0125 Amp. pro Quadratcentimeter), so ist es doch jedenfalls richtig, dass die Streifung bei abnehmender Dichte deutlicher wird. Vergleicht man die Versuchsreihe Fig. 9 *B*, bei welcher die Stromstärke 0,05 Amp., die Stromdichte 0,0042 [1]) Amp. pro Quadratcentimeter betrug, mit der Reihe *A*, wo wir die dreifache Stromstärke bei gleichen übrigen Verhältnissen, also auch die dreifache Stromdichte hatten, so sieht man, dass bei jeder Concentration, abgesehen höchstens von den beiden ersten, die Streifung eine deutlichere geworden ist. Es muss erwähnt werden, dass die Zerstückelung der Streifen bei dem aus der 50procentigen Lösung gewonnenen Niederschlag vom Schmirgeln mit unreinem Schmirgelpapier herrührt. Es entstand hier zuerst eine horizontale Streifung, die die gleichmässige Ausbildung der von der Strömung herrührenden verticalen hinderte. Um die Ergebnisse der Reihen *A* und *B* gut vergleichen zu können, wurde dafür gesorgt, dass in beiden auf der Flächeneinheit der Kathoden gleiche Mengen Silbers ausgeschieden wurden, d. h. während im ersten Fall (*A*) ein Strom von 0,15 Amp. eine Stunde die Zellen durchfloss, dauerte im zweiten (*B*) der Strom von 0,05 Amp. drei Stunden.

Noch deutlicher zeigt den Einfluss der Stromdichte ein Versuch, dessen Resultat in Fig. 10 dargestellt ist. Die vier hintereinander geschalteten Zellen waren hier alle mit 26,5procentiger Lösung gefüllt, jedoch nur soweit, dass die in der Flüssigkeit befindlichen Kathodenflächen sich etwa wie 1 : 2 : 3 : 4 verhielten. Es wurde nun ein Strom von 0,05 Amp. durch den Stromkreis geschickt. Nach 40 Minuten wurde die erste Zelle ausgeschaltet, wobei jedoch die Stromstärke constant er-

1) Die Uebereinstimmung mit dem von Hrn. Kirmis angegebenen Maximum ist zufällig.

halten wurde, was sich durch eine ausserdem in den Stromkeis eingeschaltete Zelle mit verschiebbaren Electroden leicht ausführen liess. Nach weiteren 40 Minuten wurde die zweite Zelle ausgeschaltet etc., sodass auch hier die auf der Flächeneinheit niedergeschlagene Silbermenge auf allen vier Kathoden annähernd dieselbe war. Man sieht aus der Figur, dass die Deutlichkeit der Streifung mit abnehmender Stromdichte bedeutend zunimmt. Um dem Einwand zu begegnen, dass sich hier an der grösseren Fläche die Strömung habe besser ausbilden können, und nur deswegen die Streifung auf 4, der grössten Fläche, die deutlichste sei, wurde ausserdem durch eine Zelle, die nur ebenso weit wie die erste gefüllt war, ein Strom von nur 0,0125 Amp. geschickt. Die Stromdichte musste dann dieselbe sein, wie vorher in Zelle 4, und somit, da auch die Dauer des Versuches dieselbe war (160 Min.) das Ergebniss (vgl. 4 und 4b in Fig. 10).

Es dürfte passend sein, hier auf den im zweiten Versuch (Fig. 2) hervorgehobenen Umstand zurückzukommen, dass der untere Rand der cylindrischen Wandung sowohl, wie der äussere des Bodens vollkommen vom Silberniederschlag freigeblieben war. Die Stromdichte musste an diesen Stellen offenbar ein Minimum sein. Um zu ermitteln, ob das der Grund der Erscheinung gewesen sei oder vielleicht das Nichtzusammenhängen der beiden Kathodenstücke, wurde folgender Versuch angestellt. Ueber dem horizontalen Theile (*a*) einer rechwinklig gebogenen Patinkathode befand sich senkrecht die stabförmige Silberanode (Fig. 11 *B*). Es blieb hier während der Electrolyse ebenfalls ein Streifen auf der Kathode in der Nähe der Kante frei, jedoch merkwürdigerweise nur auf dem verticalen Teile (*b*) derselben, wie man in Fig. 11 *A*, der Wiedergabe der in eine Ebene aufgebogenen Kathode sieht. Ein weiterer Versuch, bei dem die Stellung der Kathode dieselbe war, die Anode jedoch sich in horizontaler Lage befand — der in Fig. 12 *B* schraffirte Theil derselben war durch Paraffinüberzug isolirt — ergab ein etwas abweichendes Resultat (Fig. 12). Man sieht, dass hier auf beiden Seiten von der in der Figur durch einen Querstrich bezeichneten Kante ein schmaler Streifen fast von Silberniederschlag freiblieb, ein Verhalten, das sich aus diesen Versuchen jedenfalls noch nicht genügend erklärt.

Wenn man es hiernach aber als Erfahrungsthatsache betrachtet, dass der Niederschlag an Stellen geringerer Stromdichte, die von solchen grösserer umgeben sind, nicht nur geringer ist, sondern oft ganz ausbleibt, so erklärt sich hieraus sehr gut die Neigung zur Streifenbildung überhaupt.

Einfluss der Grösse der electromotorischen Kraft.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass hier, wenn von dem Einfluss der Grösse der electromotorischen Kraft die Rede ist, nur die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode gemeint sein kann. Man würde sich also vielleicht klarer ausdrücken, wenn man statt dessen von der Grösse des Widerstandes innerhalb der Zelle spräche. Es muss auffallen, dass Kirmis dies aber an keiner Stelle seiner Untersuchung thut, und es ist, wie schon erwähnt, daher auch nicht zu entscheiden, ob bei seinen Versuchen mit hoher electromotorischer Kraft der Hauptwiderstand sich in oder vor dem Silbervoltameter befunden hat.

Es wären von mir kaum Versuche in dieser Hinsicht gemacht worden, wenn nicht eben Hr. Kirmis diesem Factor so grosses Gewicht beigelegt hätte: „Den wesentlichsten Einfluss", sagt er, „zur Erreichung der regelmässigen Anordnung der Silberkryställchen, den Impuls dazu, scheint jedoch ein neues Moment, die Grösse der electromotorischen Kraft, zu geben."

Es galt also zunächst den Widerstand in der Zelle zu vergrössern. Zu diesem Zwecke wurde ein schmales, 19.4 cm langes Glasgefäss benutzt, das an seinem einen Ende die Kathode, ein Platinblech von 3 cm Breite und 6 cm Höhe, aufnahm, an dem anderen durch eine Glasröhre mit einem kleinen Becherglase communicirte, welches die Anode enthielt. Es wurden zwei Versuche angestellt.

Beim ersten war die Lösung 10procentig. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode, die durch ein nebengeschaltetes Torsionsgalvanometer gemessen wurde, betrug bei Beginn des Versuches 107 Volt. Während desselben erwärmte sich die Lösung in der Glasröhre stark; die Potentialdifferenz war am Ende des Versuches, nach 3 Stunden, auf 101 Volt herabgesunken. Die Stromstärke betrug im Mittel 0.055 Amp.,

der Widerstand in der Zelle also ca. 1900 Ohm. Das Resultat wurde mit solchen bei gleicher Concentration und Stromdichte erhaltenen verglichen: es war kein Unterschied zu bemerken.

Der zweite Versuch wurde mit Rücksicht auf einen von Kirmis erwähnten mit einprocentiger Lösung unter denselben Verhältnissen gemacht. Der Niederschlag war nach 3 Stunden noch völlig streifenlos in Uebereinstimmung mit den übrigen Versuchen. Es schien dies zu genügen, um zu zeigen, dass die Grösse der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode keinen Einfluss auf die Streifung habe.

Einfluss der Temperatur.

Es bleibt noch ein Versuch zu erwähnen, der sich auf den Einfluss der Temperatur bezieht. Es wurden in den Stromkreis zwei Zellen eingeschaltet, von denen sich die erste in schmelzendem Eise, die zweite in heissem Wasser befand. Die Gefässe waren mit Filzstücken zugedeckt. Die Concentration der Lösung betrug in beiden Zellen 26 Proc. Nach einer halben Stunde, einer Zeit, nach welcher man annehmen konnte, dass die Lösung innerhalb der Zellen, von denen die eine schon vorher erwärmt, die andere in Eis gestellt war, die Temperatur ihrer Umgebung angenommen hatte, wurde ein Strom von 0,15 Amp. hindurchgeschickt; der Versuch dauerte 40 Min. Die Messungen ergaben, dass in der ersten Zelle die Temperatur von 0^0 auf $0{,}5^0$ gestiegen, in der zweiten wie in dem sie umgebenden Wasser von 80^0 bis auf 51^0 gesunken war. Wenn man bei ersterer nun auch die Temperatur für constant ansehen und daher durch Wärmedifferenzen entstandene Strömungen für ausgeschlossen halten konnte, so lässt sich das jedenfalls von der zweiten nicht behaupten. Immerhin lässt sich annehmen, dass auch hier die durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Strömungen nicht bedeutend gewesen sein konnten.

Das Ergebniss des Versuches ist durch Fig. 13 wiedergegeben; *a* ist der aus der kalten, *b* der aus der warmen Lösung gewonne Niederschlag. Der bei normaler Zimmertemperatur erhaltene (Fig. 9 *A* 30 Proc.) reiht sich zwischen dieselben ein und man sieht, dass die Deutlichkeit der Streifung mit zunehmender Temperatur der Lösung zunimmt.

Die bisher betrachteten Versuche bezogen sich alle auf die Electrolyse von Silbernitrat. Andere Silbersalze wurden nicht untersucht. Es war weiter zu erwarten, dass man dasselbe Resultat bei anderen Metallen erhalten würde, die durch den galvanischen Strom in krystallinischer Form niedergeschlagen werden; jedoch war dies nicht bei allen, die untersucht wurden, der Fall.

Kirmis erwähnt, dass er dieselben Resultate bei der Electrolyse von Kupfersulfat erhalten habe: „Dieselbe, wenn auch undeutlichere, Verticalstreifung wie Silber, zeigte Kupfer, das aus der Lösung seines schwefelsauren Salzes gefällt war.“ Jedoch ist anzunehmen, dass er nur deshalb hier undeutlichere Streifung erhielt, weil er die geeignetsten Bedingungen für die Streifung bei der Electrolyse von Kupfersulfat nicht gekannt hat. Die Streifen bilden sich hier sogar zu beträchtlicher Dicke aus.

So ist z. B. Fig. 14 [0,24] die Wiedergabe eines aufgerollten Kupfercylinders aus einem vielgebrauchten Daniellelement. Die sehr deutlichen aus warzigem Kupfer bestehenden verticalen Streifen waren bis zu 1,5 mm dick. Die sie unterbrechenden horizontalen rühren offenbar daher, dass das Element öfter nur bis zu dieser Höhe gefüllt gewesen war.

Fig. 15 [1,4] zeigt einen Kupferniederschlag, der wie der in Fig. 4 dargestellte auf einer horizontalen Kathode unter dem Einflusse der Anodenströmung entstanden war. Eine ähnliche strahlenförmige Zeichnung liess sich auch hier wie beim Silber durch künstliche Strömung erzielen. Durch eine Einrichtung, wie die in Fig. 7 *A* skizzirte, wurde in der Lösung ein Flüssigkeitsstrahl senkrecht gegen die Kathode gerichtet, der auseinanderfliessend, die in Fig. 16 [2,3] wiedergegebene Zeichnung lieferte.

Die Streifen sind hier bei Kupfer wesentlich cohärent, während sie ja bei Silber meist aus einer Reihe unzusammenhängender kleiner Dendriten bestanden.

Den galvanisch arbeitenden Technikern ist diese Streifenbildung wohl bekannt. Um glatte, gleichmässige Kupferüberzüge zu erhalten, wird es empfohlen, die betroffenen Gegenstände in hin- und hergehender Bewegung zu erhalten.[1])

1) Vgl. Jos. Schaschl, Galvanostegie. Wien (Electr.-techn. Bibl. **30**).

Auch hier scheint eine starke Concentration der Lösung die Streifung zu begünstigen, wie die in Fig. 17 wiedergegebenen Resultate erkennen lassen. Die in *A* abgebildeten Niederschläge 1, 2, 3 wurden in drei hintereinander geschalteten Zellen aus Lösungen von der Concentration 6,6, 20 und 25 Proc.[1]) erhalten. *B* zeigt vier Niederschläge, die sich aus Lösungen von der Concentration 1,6, 8, 16, 24 Proc. ausschieden. Die Ursache des zwischen beiden Reihen bestehenden Unterschiedes in der Gleichmässigkeit und Deutlichkeit der Streifung liegt in der verschiedenen Grösse der angewandten Stromdichte. Dieselbe betrug in *A* 1, 2, 3 0,0038 Amp. pro Quadratcentimeter, in *B* 1, 2, 3, 4 nur 0,00041 Amp. pro Quadratcentimeter. *A* 4 (Concentration 3 Proc.) steht mit einer Dichte von 0,0029 in der Mitte. Eine ganze Reihe vorangegangener Versuche hatte gar keine Streifung ergeben; bei ihnen war die Stromdichte stets erheblich grösser gewesen.

Man sieht, dass auch hier die Stromdichte von wesentlichem Einfluss ist, und zwar wieder in demselben Sinne wie beim Silber wirkt, indem mit abnehmender Dichte die Bildung von Streifen sowie ihre Deutlichkeit zunimmt.

Natürlich war bei Anwendung so schwacher Ströme (17 *A*: 0,5 Amp., 17 *B*: 0,01 Amp.) eine verhältnissmässig lange Dauer der Electrolyse erforderlich. Die in 17 *A* wiedergegebenen Niederschläge brauchten 96, die in 17 *B* 91 Stunden zu ihrer Bildung, und dabei ist bei letzteren die ausgeschiedene Metallmenge, verglichen z. B. mit den in Fig. 15 und 16 dargestellten Resultaten, noch immer eine sehr geringe.

Es mag noch kurz darauf hingewiesen werden, dass die vorzügliche Ausbildung der Streifen auf der in Fig. 14 abgebildeten Kupferplatte eines grossen Daniellelementes in vollständigem Einklange mit den oben angegebenen Bedingungen steht. Denn einmal wird in den Daniellelementen die Kupfersulfatlösung nahezu gesättigt erhalten; andererseits wird die Stromdichte in der Regel nur eine sehr geringe gewesen sein. Denn nimmt man selbst an, das Element habe im Durchschnitt einen Strom von 1 Amp. geliefert — ein Werth, der wohl kaum in Wirklichkeit erreicht sein dürfte — so musste die

1) des krystallisirten Salzes.

Stromdichte bei der mehr als 500 qcm grossen Fläche kaum 0,002 Amp. pro Quadratcentimeter betragen.

Versuche mit Bleiacetat scheinen an der Entstehung der grossblättrigen Dendriten zu scheitern, die sich schnell bilden, wenn die Stromstärke so gross ist, dass die entstehenden Concentrationsunterschiede eine einigermaassen lebhafte Strömung in der Lösung hervorrufen können. Vermeiden kann man diesen Uebelstand, wenn man bei schwacher Stromstärke künstliche Strömung anwendet. Auf diese Weise wurde eine sehr feine strahlenförmige Streifung erhalten, deren Mittelpunkt von einem gelbrothen Fleck gebildet war, der wohl, aus einer dünnen glatten Schicht bestehend, seine Farbe, ebenso, wie die Nobili'schen Ringe, der Interferenz des reflectirten Lichtes verdankt.

Auch mit Zinksulfat wurde ein Versuch angestellt. Es waren drei Glaskästchen gefüllt mit verschieden concentrirten Lösungen hintereinander in den Stromkreis eingeschaltet (die specifischen Gewichte der Lösungen waren 1,245; 1,085; 1,035). Die Stromstärke betrug 0,15 Amp. In der Zelle, welche die concentrirteste Lösung enthielt, fand während des Stromdurchganges an Anode wie Kathode starke Gasentwickelung statt. An letzterer erzeugte die durch die nach oben steigenden Gasblasen hervorgerufene sehr lebhafte Strömung die in Fig. 18 *A*, *a* und 18 *B* wiedergegebene feine Streifung, während in den anderen beiden Zellen, in denen eine Gasentwickelung bez. geringer oder gar nicht auftrat, eine solche nicht entstand (Fig. 18 *A*). Man sieht, dass in der dritten Zelle, deren Kathode durch 18 *A*, *c* dargestellt ist, und wo die Menge des niedergeschlagenen Zinks bei weitem die grösste, eine sehr regelmässige Dendritenbildung stattgefunden hat.

Nickelsalze scheinen stets nur ganz glatte Niederschläge zu geben.

Aus Zinnchlorid wurde das Metall in sehr grossblättrigen Dendriten ausgeschieden. Es scheint, als ob der schon beim Blei erwähnte Grund für die Nichtbildung der Streifen hier in erhöhtem Maasse gälte, dass nämlich die Strömung durch die breiten Blättchen gehindert wird, einen geradlinigen Weg zu verfolgen.

Schluss.

Als Gesammtergebniss der hier beschriebenen Versuche können wir Folgendes zusammenfassen: Die streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge hat ihren Grund in den durch die Concentrationsänderungen während der Electrolyse entstehenden Flüssigkeitsströmungen. Bei der Electrolyse von Silbernitrat entwickeln sich die Streifen am besten bei starker Concentration der Lösung und geringer Stromdichte. Erhöhung der Temperatur scheint ebenfalls einen günstigen Einfluss auf ihre Bildung zu haben. Die Grösse der angewandten electromotorischen Kraft ist von gar keinem Einfluss. Bei der Electrolyse von Kupfersulfat zeigt sich dieselbe Erscheinung. Die Hauptbedingung für dieselbe ist auch hier geringe Stromdichte. Die Concentration der Lösung zeigt denselben, jedoch weniger starken Einfluss, wie bei Silbernitrat.

Weniger deutlich wurde eine Streifung des Niederschlages bei Bleiacetat und Zinksulfat erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1892/93 im Laboratorium des hiesigen, unter der Leitung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Kundt stehenden physikalischen Instituts ausgeführt. Ich unterlasse nicht, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, für das meiner Arbeit gütigst geschenkte Interesse, sowie besonders Hrn. Dr. Blasius für die Anregung zu derselben und seine mannichfaltige freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Berlin, im December 1892.

VITA.

Natus sum Ulricus Behn Hammoniae die XXVIII mensis Maji anno h. s. LXVIII patre Wilhelmo, quem praematura morte mihi ereptum deploro, matre Augusta e gente Kieser.

Fidei addictus sum evangelicae. Litterarum elementis in gymnasio Kiliensi imbutus et vere anni h. s. LXXXVIII maturitatis testimonio instructus, Halis, Kiliae, Munichii, Berolini rerum naturalium, inprimis physices studiis incubui.

Docuerunt me viri doctissimi: Cantor, Kirchhoff, Knoblauch, Volhard, Wangerin, Wiener, Zopf; Brandt, Hagen, Karsten, Pochhammer; Boltzmann, Grätz; Blasius, Dilthey, Fuchs, Knoblauch, Kundt, Landolt, Planck, Pringsheim, Sell.

Quibus omnibus, inprimis viro illustrissimo, Kundt, qui liberalissime me adiuvit, gratias ago semperque habebo quam maximas.

THESEN.

I. Die galvanische Polarisation erklärt sich am besten nach der Warburg'schen Anschauung.

II. Im Interesse der Objectivität eignet sich die Photographie sehr zur Illustration wissenschaftlicher Arbeiten. Jedoch muss zugegeben werden, dass dieselbe nicht immer naturgetreue Abbildungen liefert.

III. Für die Beurtheilung einer Wissenschaft ist der Nutzen, den sie bringt, nicht maassgebend.

Fig. 1.

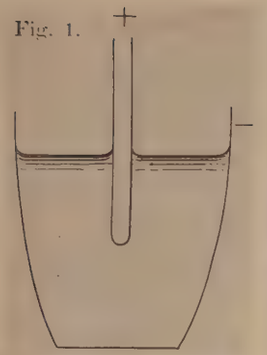


Fig. 2.

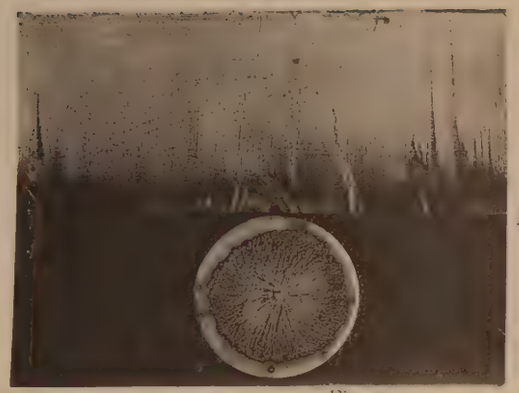


Fig. 4.

Fig. 8.

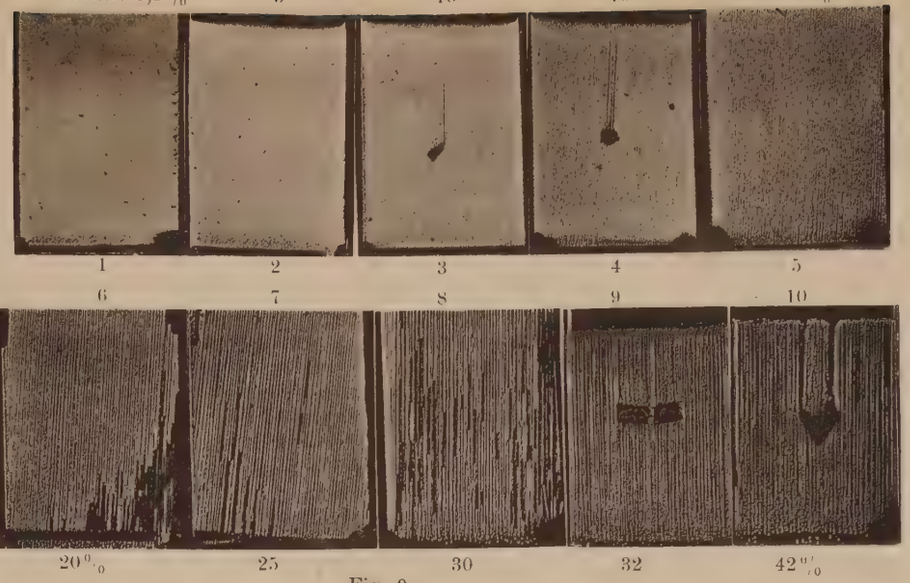


Fig. 3 *A*.

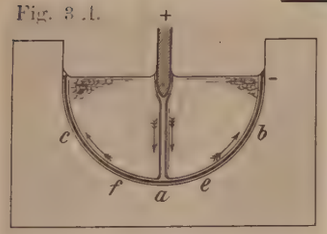


Fig. 3 *B*.

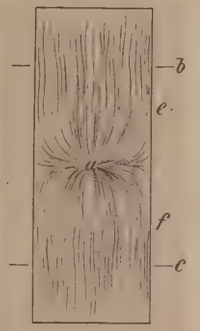


Fig. 6.

Fig. 7 *A*.

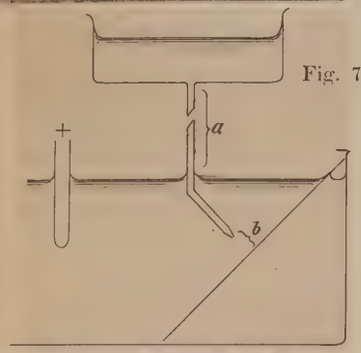


Fig. 3 *C*.

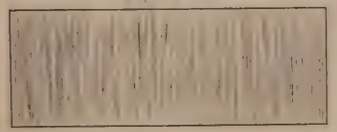


Fig. 9.

Fig. 5 *A*.

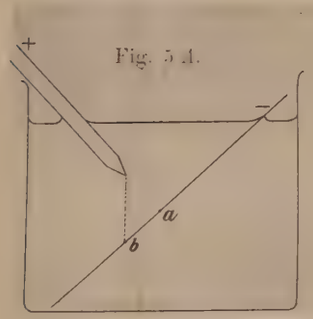
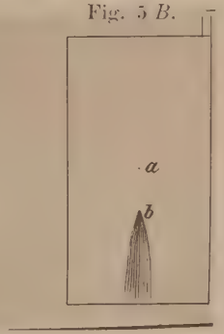


Fig. 5 *B*.



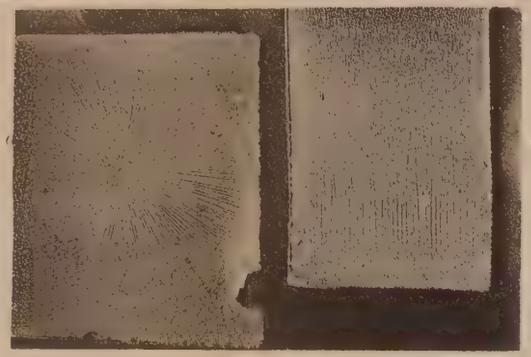


Fig. 7 *B*.

Fig. 10.

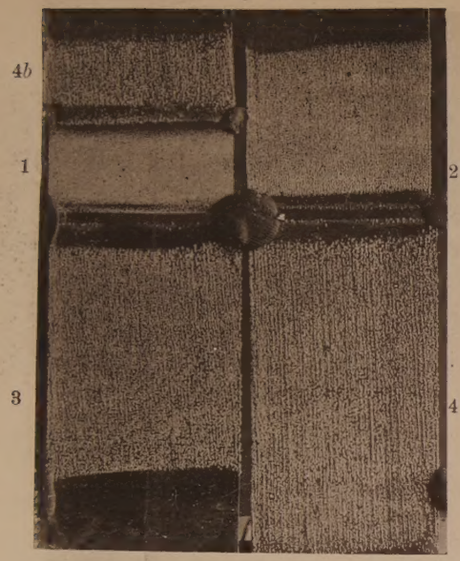


Fig. 16.

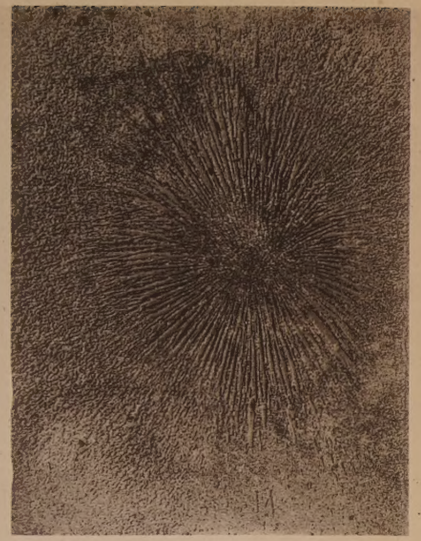


Fig. 11 *A*.

Fig. 15.

Fig. 18 *A*.

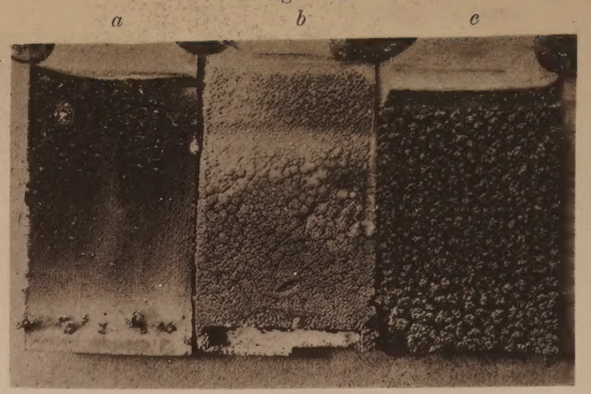
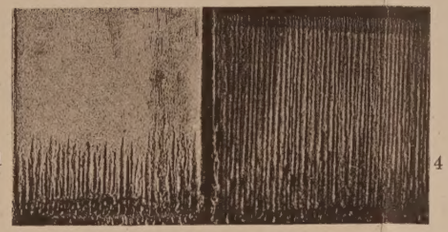


Fig. 17 *A*.



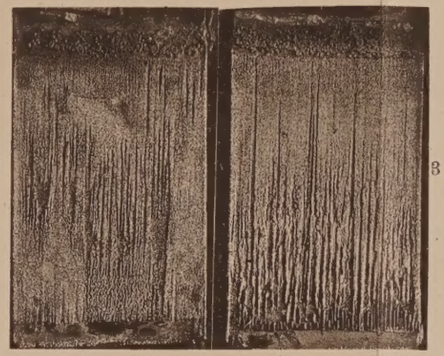


Fig. 18 *B*.

Fig. 12 *A*.

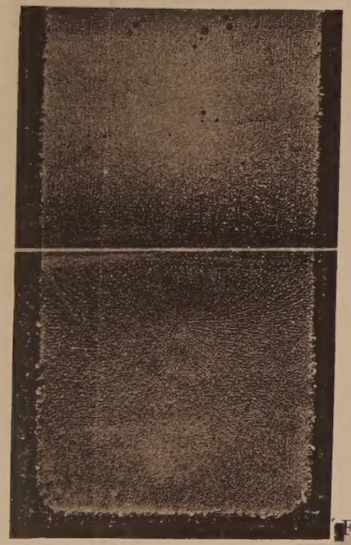


Fig. 14.

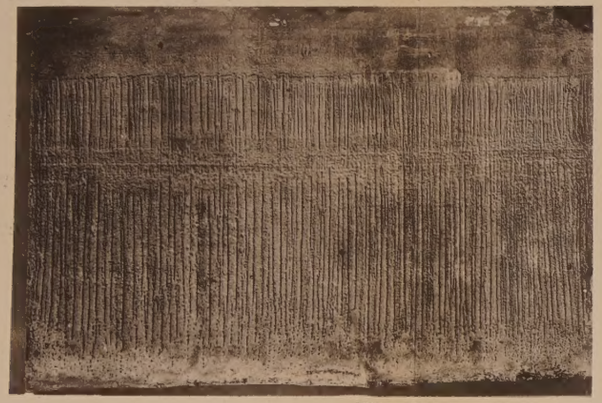


Fig. 13.

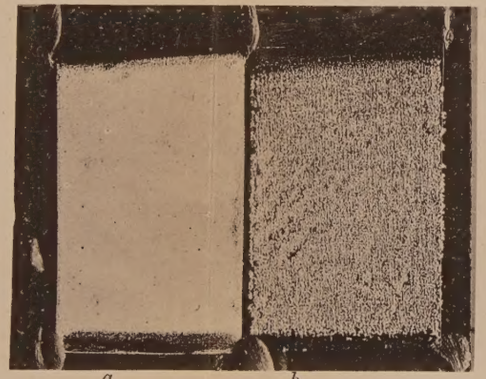


Fig. 17 *B*.

Fig. 12 *B*.

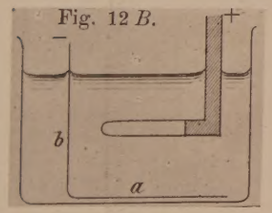
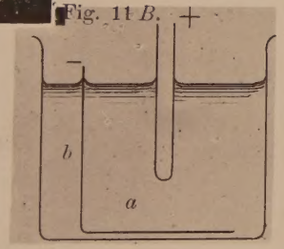



Fig. 11 *B*.